

## TRANSLATION FROM JAPANESE

1

2 (19) JAPANESE PATENT OFFICE (JP)

3 (11) Unexamined Patent Application (Kokai) No. 63-13334 [i.e., 1988-13334]

4 (12) Unexamined Patent Gazette (A)

5	Classification	Internal Office
6 (51) Int. Cl. 4:	Symbols:	Registration Nos.:

7

8 H 01 L 21/302 F-8223-5F

9 21/205 7739-5F

10

11 (43) Disclosure Date: January 20, 1988

12 Request for Examination: Not yet submitted

13 Number of Claims/Inventions: 1

14 (Total of 5 pages [in original])

15

16 (54) Title of the Invention: Dry Etching Method

17 (21) Application No. 61-156100 [i.e., 1986-156100]

18 (22) Filing Date: July 4, 1986

19 (72) Inventor: Kazunori Tsujimoto C/o Hitachi Co., Ltd., Central Laboratory, 1-chome, 280-banchi,  
20 Higashi-koi-ga-kubo, Kokubu City, Tokyo21 (72) Inventor: Shinichi Taji C/o Hitachi Co., Ltd., Central Laboratory, 1-chome, 280-banchi,  
22 Higashi-koi-ga-kubo, Kokubu City, Tokyo23 (72) Inventor: Sadanori Okudaira C/o Hitachi Co., Ltd., Central Laboratory, 1-chome, 280-banchi,  
24 Higashi-koi-ga-kubo, Kokubu City, Tokyo25 (72) Inventor: Ken Niimiya C/o Hitachi Co., Ltd., Central Laboratory, 1-chome, 280-banchi,  
26 Higashi-koi-ga-kubo, Kokubu City, Tokyo

27 (71) Applicant: Hitachi Co., Ltd. 4-chome, 6-banchi, Kanda-surugadai, Chiyoda-ku, Tokyo

28 (74) Agent: Junnosuke Nakamura, Patent Attorney

29 Continued on last page

SPECIFICATION

## 1. Title of the Invention

Dry Etching Method

## 2. WHAT IS CLAIMED IS:

1. A dry etching method characterized the fact that a gas containing halogen inside a vacuum chamber and a gas which causes a thin film to be formed on a surface of a material to be processed are alternately guided over time, chemical processing is done in the guided gas or an excited gas plasma and a thin film is formed on a surface of a material to be processed; and in this method, the gas which causes said thin film to be formed is either one or else two or more types of a carbon compound based gas, an oxygen compound based gas and a silicon compound based base.

2. A dry etching method recited in Claim 1 of the Specification which is characterized by the fact that said carbon compound based gas is one of  $\text{CCl}_4$  (tetrachloromethane),  $\text{CH}_3\text{F}$  (fluoromethane),  $\text{CH}_2\text{F}_2$  (difluoromethane),  $\text{C}_2\text{F}_6$  (hexafluoroethane),  $\text{C}_3\text{F}_8$  (perfluoropropane),  $\text{C}_4\text{F}_{10}$  [subscript illegible] (perfluorobutylene),  $\text{CH}_4$  (methane),  $\text{C}_2\text{H}_4$  (ethylene),  $\text{CClF}_3$  (chlorotrifluoromethane),  $\text{CCl}_2\text{F}_2$  (dichlorodifluoromethane),  $\text{C}_2\text{Cl}_3\text{F}$  (trichlorotrifluoroethane),  $\text{C}_2\text{Cl}_2\text{F}_4$  (dichlorotetrafluoroethane), and  $\text{C}_2\text{ClF}_5$  (chloropentafluoroethane); said oxygen compound based gas is one of  $\text{O}_2$  (oxygen) and  $\text{H}_2\text{O}$  (water vapor); and said silicon compound based gas is one of  $\text{SiH}_4$  (silane),  $\text{Si}_2\text{H}_6$  (disilane),  $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$  (dichlorosilane),  $\text{SiHCl}_3$  (trichlorosilane),  $\text{SiCl}_4$  (tetrachlorosilane) and tetrafluorosilane ( $\text{SiF}_4$ ). [Note: many of the formulas throughout the patent copy have illegible subscripts; whenever possible, the subscript numerals were reconstructed from the spelled out chemical name or context.]

## 3. Detailed Description of the Invention

## [Field of Industrial Utilization]

The present invention relates to a dry etching method, and in particular relates to a dry etching method which is favorable for preventing side etching when a thin film is formed on the surface of a material.

## [Prior Art]

For a method to provide improvement in the dimension precision in dry etching, there was a conventional method where two or more types of gases are simultaneously guided into a vacuum chamber

such as is recited in pages 235 to 242 in Solid State Technology, 1984. More specifically, there was a method where the control of the etching form, particularly the control of the side etching, was performed when forming a gate (also referred to as a polycide gate) comprising a two-layer film of W (tungsten) silicide and polysilicon in a plasma of a mixed gas of the two types  $\text{SF}_6$  (sulfur hexafluoride) and  $\text{C}_2\text{ClF}_5$  (a type of hydrocarbon fluorochloro substitute whose chemical name is chloropentafluoroethane and which is referred to by its trademark name freon-115) with dry etching. Etching is possible with either W silicide or polysilicon in a  $\text{SF}_6$  single gas plasma; however, there was a drawback in that the amount of side etching was extremely large with a single gas. Thus, in the example cited above,  $\text{C}_2\text{ClF}_5$  was used as a mixed gas to control side etching, and by optimizing the ratio of  $\text{SF}_6$  and  $\text{C}_2\text{ClF}_5$ , the amount of side etching of the W silicide or polysilicon was decreased. The reason for the decrease in the amount of side etching in this case is believed to be that carbon compound based polymers are readily produced in a  $\text{C}_2\text{ClF}_5$  plasma gas, so [sic] these polymers adhere to the side walls of the pattern, working as a side wall protective film that prevents side etching.

#### [Problems the Invention are Intended to Solve]

However, etching using a gas mixture method such as that mentioned above has problems such as the following. First, the plasma reactions due to the two types of gas proceed simultaneously, so the reactions are complex and difficult to control. Accordingly, time is required to optimize the etching conditions. Second, there is the problem that due to the mutual interactions of the two types of gases, adverse effects commonly occur such as a drop in the selectivity and etching rate compared to the case of a single etching gas.

The object of the present invention is to offer a high precision dry etching method by which it is possible to decrease side etching and which solves problems such as those mentioned above.

#### [Means to Solve the Problems]

Said object is achieved by using a dry etching method in which a gas is used containing either one or else two or more types of carbon compound based gases, oxygen compound based gases and silicon compound based gases as gases to cause a thin film to form on the surface of a material to be processed, this and a gas containing halogen element are alternately supplied in time allocations inside a vacuum processing chamber, and the surface of the material to be processed is chemically processed with the gas plasmas.

More specifically, an etching gas such as  $\text{SF}_6$ , for example, and a gas used for polymer film formation such as  $\text{CCl}_4$  (tetrachloromethane), for example, are alternately supplied inside a vacuum

1 processing chamber and changed into a plasma, and etching using the  $\text{SF}_6$  plasma and formation of a polymer  
2 film on the surface of the film to be processed using  $\text{CCl}_4$  plasma are performed alternately.

3 In order to exchange the gases with good efficiency in a short time, a pump with a fast exhaust rate  
4 is favorable. Of course, even if the exhaust rate of the pump is slow, a method is possible wherein when the  
5 gases are exchanged, the plasma discharge is stopped once, the gases are substituted, and discharge is begun  
6 again, but such a case is inexpedient because the etching time becomes remarkably long. Rather than an  
7 excitation etching device with a high RF (radio frequency) and a processing gas pressure of some tens to  
8 some hundreds of mTorr, a microwave excited plasma etching device with a small gas processing pressure of  
9 around  $10^{-4}$  to  $10^{-3}$  Torr is more appropriate as an etching device. The reason for that is that etching and  
10 plasma discharge can be performed stably with a low gas pressure, and the exchange of gases can be  
11 performed in a short time, within several seconds at the most.

#### 12 [Effects]

13 By using the above method, anisotropic etching can be achieved in which the amount of side etching  
14 is small due to the following reason. A carbon based polymer film is formed on the surface of the material to  
15 be processed which is exposed to  $\text{CCl}_4$  plasma. Next, when the gas is switched from  $\text{CCl}_4$  to  $\text{SF}_6$ , the etching  
16 begins, but the polymer film is removed from only the flat portions of the material to be processed that is  
17 irradiated with ions, and etching proceeds in the depth direction. Ions do not readily irradiate on the side wall  
18 of a pattern, so a deposited polymer film remains during the etching cycle, working as a side wall protective  
19 film that prevents side etching in the side wall of the pattern. By repeating such a polymer deposit film  
20 formation cycle and etching cycle several times for a short period each time, anisotropic etching can be  
21 achieved with a small amount of side etching.

#### 22 [Embodiments of the Invention]

23 Embodiments of the present invention are described below.

##### 24 Embodiment 1

25 Si (silicon) substrate surface etching was performed with a gas chopping method wherein  $\text{SF}_6$  is used  
26 as an etching gas and  $\text{CCl}_4$  is used for pattern side wall protective film formation, and the gases are supplied  
27 alternately with time allocations. A microwave plasma etching device indicated in Fig. 1 was used as an  
28 etching device. In Fig. 1, 1 indicates a microwave oscillator; 2 indicates a power source for the microwave  
29 oscillator; 3 indicates a wave guide tube; 4 indicates a discharge tube; 5 indicates an electromagnet; 6

1 indicates a vacuum chamber; 7 indicates piping, 8 indicates a gas flow volume adjustment valve; 9 indicates a  
2 tank comprising the gas source; 10 indicates a sample; 11 indicates a sample plate; 12 indicates a permanent  
3 magnet for forming a mirror magnetic field with electromagnet 5; and 13 indicates a controller. All gas flow  
4 volumes were 10 to 20 cc/min, and the discharge pressure was made  $1 \times 10^{-3}$  to  $3 \times 10^{-3}$  Torr.  $\text{SF}_6$  and  $\text{CCl}_4$   
5 were supplied alternately to the processing chamber in 10-second intervals and changed to plasma; Si etching  
6 using the  $\text{SF}_6$  plasma and depositing of the carbon compound film onto the Si surface by the  $\text{CCl}_4$  plasma  
7 were repeated. In order to remove the deposited film on the flat portions in a short time, 5-second RF bias  
8 was applied to the sample in the  $\text{SF}_6$  cycles.

9 Fig. 2 indicates the results of controlling the side etching. Compared to the case of etching with only  
10  $\text{SF}_6$ , the amount of side etching was extremely small in the case of gas chopping wherein  $\text{SF}_6$  and  $\text{CCl}_4$  were  
11 supplied alternately. It was verified using XPS (X-ray photoelectron spectroscopy) analysis that film whose  
12 main components were C and Cl was formed on the Si surface in the  $\text{CCl}_4$  plasma. The amount of side  
13 etching was decreased to one-fifth or less, as indicated in Fig. 2, by the deposited film protecting the side  
14 walls of the Si pattern during etching.

15 It was found that forming a carbon compound based protective film is possible with  $\text{CH}_3\text{F}$   
16 (fluoromethane),  $\text{CH}_2\text{F}_2$  (difluoromethane),  $\text{C}_2\text{F}_6$  (hexafluoroethane),  $\text{C}_3\text{F}_8$  (perfluoropropane),  $\text{C}_4\text{F}_{10}$  [subscript  
17 illegible] (perfluorobutylene),  $\text{CH}_4$  (methane),  $\text{C}_2\text{H}_4$  (ethylene),  $\text{CClF}_3$  (chlorotrifluoromethane),  $\text{CCl}_2\text{F}_2$   
18 (dichlorodifluoromethane),  $\text{C}_2\text{Cl}_2\text{F}_2$  (trichlorotrifluoroethane),  $\text{C}_2\text{Cl}_2\text{F}_4$  (dichlorotetrafluoroethane), and  $\text{C}_2\text{ClF}_5$ ,  
19 (chloropentafluoroethane) as well as  $\text{CCl}_4$ .

## 20 Embodiment 2

21 A gas chopping method was carried out using  $\text{O}_2$  (oxygen) in place of the  $\text{CCl}_4$  in Embodiment 1. In  
22 this case, in order for the Si pattern side walls to oxide in the  $\text{O}_2$  plasma, the Si oxide film worked as a side  
23 wall protective film, and the amount of side etching decreased to 0.05  $\mu\text{m}$  or less. It was found that an oxygen  
24 compound based protective film can be formed with  $\text{H}_2\text{O}$  (water) as well as  $\text{O}_2$ .

## 25 Embodiment 3

26 A gas chopping method was carried out using a mixed gas of  $\text{O}_2$  and  $\text{SiF}_4$  (tetrafluorosilane) in place  
27 of the  $\text{CCl}_4$  in Embodiment 1. The material to be processed was W. A silicon oxide film was formed on the  
28 surface of W with a gas plasma mixed of  $\text{SiF}_4$  and  $\text{O}_2$ . It was found that silicon oxide film has an effect of a  
29 protective film which decreases side etching. It was found that forming a silicon compound based protective

1 film is possible with  $\text{Si}_2\text{H}_6$  (disilane),  $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$  (dichlorosilane),  $\text{SiHCl}_3$  (trichlorosilane) and  $\text{SiCl}_4$   
2 (tetrachlorosilane) as well as  $\text{SiF}_4$ .

3 In the above Embodiments 1 to 3, a gas chopping method was used wherein a gas for protective film  
4 formation and a gas for etching were alternately supplied, but it is possible to form a protective film if the  
5 times for supplying the gas for protective film formation and the gas for etching are partially overlapping, in  
6 other words, if there are periods where the two types of gas are guided simultaneously. However, in this case,  
7 the efficiency of the film formation is lower than in the case of the gas chopping method, and further, the  
8 degradation of characteristics such as the etching selectivity and the etching rate was remarkable.

9 The dry etching device used in Embodiments 1 to 3 was a microwave plasma etching device, but the  
10 side etch control effects with a gas chopping method are similar with an RF discharge reactive plasma etching  
11 device as well. However, in the case of an RF discharge type device, the processing gas pressure is some tens  
12 to some hundreds of mTorr higher, so there is a problem in that time is required to exchange the gases. It is  
13 necessary to use a method in which the discharge is stopped once at the point of gas switching.

14 In Embodiment 1, Si etching is possible with  $\text{CCl}_4$  alone. In this case, when Si is etched, carbon  
15 compound may deposit on the Si surface depending on the  $\text{CCl}_4$  plasma production conditions. For example,  
16 with the gas pressure at  $0.5 \times 10^{-4}$  Torr, etching occurred, and at  $5 \times 10^{-3}$  Torr, film was deposited. By  
17 switching these two conditions with time allocations, it was possible to perform anisotropic etching while  
18 repeatedly alternating the etching and side wall protective film formation. However, in this case, there was a  
19 throughput problem in that the Si etching rate was decreased to approximately one-tenth of that in the case  
20 where  $\text{SF}_6$  was used as the gas for etching. Also, even with a method wherein a bias applied to the sample was  
21 switched to small and large time allocation conditions, it was possible to obtain effects similar to those with  
22 the gas pressure switching mentioned above.

23 Further, it was found that when  $\text{CF}_4$  (tetrafluoride) was used for the gas for film formation in Al  
24 (aluminum) dry etching using  $\text{BCl}_3$  (boron trichloride), the aluminum fluoride worked as a protective film  
25 that controlled side etching.

#### 26 [Effects of the Invention]

27 As described above, according to the present invention, anisotropy can readily be achieved in dry  
28 etching, fine processing precision is improved, and contributions can be made to LSI (large scale integration)

and VLSI high integration. It was confirmed that the amount of side etching can be decreased to 0.05  $\mu\text{m}$  or less in silicon or tungsten etching in which the present invention is adopted.

### 1. Brief Description of the Figures

Fig. 1 is a drawing showing one example of an etching device used in an embodiment of the method of the present invention; Fig. 2 is a drawing showing the effects of the present invention with the amount of side etching.

#### <Description of the Symbols>

1 .... microwave oscillator	3 .... wave guide tube
4 .... discharge tube	5 .... electromagnet
6 .... vacuum chamber	7 .... piping
8 .... gas flow volume adjustment valve	9 .... tank
10 .. sample	11 .. sample plate
12 .. permanent magnet	

Representative Junnosuke Nakamura, Patent Attorney

#### [Figures]

##### Fig. 1

[2] power source for microwave oscillator

[13] controller

1 .... microwave oscillator	8 .... gas flow volume adjustment valve
3 .... wave guide tube	9 .... tank
4 .... discharge tube	10 .. sample
5 .... electromagnet	11 .. sample plate
6 .... vacuum chamber	12 .. permanent magnet
7 .... piping	

##### Fig. 2

[x-axis] Etching time (min)

[y-axis] Amount of side etching ( $\mu\text{m}$ )

- 1 [upper line] Only SF<sub>6</sub> guided  
2 [lower line] SF<sub>6</sub> and CCl<sub>4</sub> alternately guided

3

- 4 Continued from page 1

5 (72) Inventor: Keizo Suzuki

C/o Hitachi Co., Ltd., Central Laboratory, 1-chome, 280-banchi,  
Higashi-koi-ga-kubo, Kokubu City, Tokyo

6

7 (72) Inventor: Shige Nishimatsu

C/o Hitachi Co., Ltd., Central Laboratory, 1-chome, 280-banchi,  
Higashi-koi-ga-kubo, Kokubu City, Tokyo

8

9



⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭63-13334

⑬ Int. Cl.

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和63年(1988)1月20日

H 01 L 21/302  
21/205F-8223-SF  
7739-SF

審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑮ 発明の名称 ドライエッチング方法

⑯ 特 願 昭61-156100

⑰ 出 願 昭61(1986)7月4日

⑱ 発 明 者 辻 本 和 典 東京都国分寺市東恋ヶ窪1丁目280番地 株式会社日立製作所中央研究所内  
 ⑱ 発 明 者 田 地 新 一 東京都国分寺市東恋ヶ窪1丁目280番地 株式会社日立製作所中央研究所内  
 ⑱ 発 明 者 奥 平 定 之 東京都国分寺市東恋ヶ窪1丁目280番地 株式会社日立製作所中央研究所内  
 ⑱ 発 明 者 二 宮 健 東京都国分寺市東恋ヶ窪1丁目280番地 株式会社日立製作所中央研究所内  
 ⑲ 出 願 人 株式会社日立製作所 東京都千代田区神田駿河台4丁目6番地  
 ⑳ 代 理 人 弁理士 中村 純之助  
 最終頁に続く

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

ドライエッチング方法

## 2. 特許請求の範囲

1. 真空室内にハロゲンを含むガスと、被処理材料表面に腐蝕を形成させようとするガスとを時間的に交互に導入し、導入ガスあるいは発生したガスプラズマ中で化学処理して被処理材料表面に腐蝕を形成するドライエッチング方法において、上記腐蝕を形成させようとするガスが、炭素化合物系ガス、酸素化合物系ガス、シリコン化合物系ガスのうちのいずれかもしくは2種以上を含むガスであることを特徴とするドライエッチング方法。

2. 前記炭素化合物系ガスが、 $C_2H_4$  (テトラクロロメタン)、 $CH_3F$  (フルオロメタン)、 $CH_3F$  (ジフルオロメタン)、 $C_2F_6$  (ヘキサフルオロエタン)、 $C_3F_8$  (パーフルオロプロパン)、 $C_4F_{10}$  (パーフルオロブタン)。

$CH_4$  (メタン)、 $C_2H_6$  (エチレン)、 $CH_3F$  (クロロトリフルオロメタン)、 $CH_2F_2$  (ジクロロジフルオロメタン)、 $C_2F_5F$  (トリクロロトリフルオロエタン)、 $C_2F_6$  (ジクロロテトラフルオロエタン)、 $C_3F_8$  (クロロペンタフルオロエタン) のうちのいずれかであり、前記酸素化合物系ガスが  $O_2$  (酸素)、 $H_2O$  (水蒸気) のいずれかであり、前記シリコン化合物系ガスが、 $SiH_4$  (シラン)、 $Si_2H_6$  (ジシラン)、 $SiH_3Cl$  (ジクロロシラン)、 $SiH_2Cl_2$  (トリクロロシラン)、 $SiHCl_3$  (テトラクロロシラン)、 $SiF_4$  (テトラフルオロシラン) のうちのいずれかであることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載のドライエッチング方法。

## 3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明はドライエッチング方法に係り、特に、材料表面に腐蝕を形成する際のサイドエッチを防止するのに最適なドライエッチング方法に関する。

## 特開明63-13334 (2)

## 〔従来の技術〕

ドライエッチングにおいて寸法精度の向上を図る方法には、従来、ソリッド・ステート・テクノロジー (Solid State Technology)、1984年、第235-242頁に記載のように、2種以上のガスを同時に真空室内に導入する方法があった。すなわち W (タングステン) シリサイドとポリシリコンの2層膜からなるゲート (ポリサイドゲートとも呼ばれる) を、SF<sub>6</sub> (六フッ化イオウ) と CCl<sub>4</sub> (四塩化炭素のフルオロクロル置換体の一種で化学名はクロロペンタフルオロエタン、商品名フレオン-115と呼ばれるもの) の2種類の混合ガスのプラズマ中でドライエッチングで形成する際の、エッチング形状の制御、特にサイドエッチの抑制を行っているものがあつた。Wシリサイドおよびポリシリコンはいずれも SF<sub>6</sub> 単独ガスプラズマ中でエッチングが可能であるが、しかし、単独ガスによる場合にはサイドエッチ量が非常に大きくなる欠点があつた。そのため、前記引例では、サイドエッチを抑制するための混合ガスとして

CCl<sub>4</sub> を用い、SF<sub>6</sub> と CCl<sub>4</sub> との混合比率を最適化することによって、Wシリサイドおよびポリシリコンのサイドエッチ量を減少させている。この場合にサイドエッチ量が減少する理由は、

CCl<sub>4</sub> プラズマガス中で炭素化合物系の重合物が生成しやすいため、この重合物がパターン側壁に付着して、サイドエッチを防止する側壁保護膜として働くためであると考えられる。

## 〔発明が解決しようとする問題点〕

しかし、上記のようなガス混合法によるエッチングでは、次のような問題点がある。第1に、2種類のガスによるプラズマ反応が同時進行しているため、反応が複雑で制御し難い。したがって、エッチング条件の最適化にも時間を要する。第2に、2種類のガス相互の反応によって、単独のエッチングガスの場合よりもエッチング速度や選択性が低下する等のへい害を生ずる場合が多いという問題がある。

本発明の目的は、上記のような問題を解決し、サイドエッチを低減することのできる、高精度の

ドライエッチング方法を提供することにある。

## 〔問題点を解決するための手段〕

上記目的は、被処理材料表面に腐蝕を形成させようとするガスとして、炭素化合物系ガス、炭素化合物系ガス、シリコン化合物系ガスのうちのいずれかもしくは2種以上を含むガスを用い、これとハロゲン元素を含むガスとを時分割で交互に真空処理室内に供給し、各々のガスプラズマ中で被処理材料表面を化学処理するドライエッチング方法とすることにより、達成される。

すなわち、例えば SF<sub>6</sub> のようなエッチングガスと、例えば CCl<sub>4</sub> (テトラクロロメタン、別名四塩化炭素) のような重合膜形成用のガスとを交互に、真空処理室内に供給してプラズマ化し、SF<sub>6</sub> プラズマによるエッチングと、CCl<sub>4</sub> プラズマによる被処理材料表面への重合膜の形成とを交互に行うものである。

ガスの交換を短時間で効率良く行うために、ポンプの排気速度は大きい方が好ましい。もちろん、ポンプの排気速度が小さい場合でも、ガス交換時

に、プラズマ放電を一度止めて、ガスを置換し、その後再び放電するという方法も可能であるが、この場合にはエッチング時間が著しく長くなる不都合がある。エッチング装置としては、処理ガス圧力が数十〜数百 mTorr と高い RF (高周波) 誘起エッチング装置よりも、ガス処理圧力が 10<sup>-2</sup>〜10<sup>-3</sup> Torr 程度と低いマイクロ波誘起プラズマエッチング装置の方が適している。その理由は、低いガス圧力で安定にプラズマ放電およびエッチングが行えて、ガスの置換が数秒以内の短時間でできるからである。

## 〔作用〕

以上の方法とすることで、次のような理由でサイドエッチ量の少ない異方性エッチングを達成できる。CCl<sub>4</sub> のプラズマにさらされた被処理材料の表面には炭素系重合膜が形成される。次に、CCl<sub>4</sub> から SF<sub>6</sub> へとガスが入れ換わると、エッチングが始まるが、イオンの照射される被処理材料平面部分のみ、重合膜が除去されて、露き方向にエッチングが進行する。一方、パターンの側壁

## 特開昭63-13334 (3)

にはイオンが反射されにくいので、堆積した重合膜はエッチングサイクルの期間残存し、パターン両壁のサイドエッチを防止する側壁保護膜として働く。このような、重合堆積膜形成サイクルとエッチングサイクルとを短時間ずつ多数くり返すことによって、サイドエッチ量の少ない異方性エッチングを達成できる。

## 〔実施例〕

以下、本発明の実施例を説明する。

## 実施例 1

エッチング用ガスに  $\text{SF}_6$  を、パターン側壁保護膜形成用に  $\text{C}_2\text{F}_4$  を用いて、時分割で交互にガスを供給するガスチェンピング法で  $\text{Si}$  (シリコン) 基板表面のエッチングを行った。エッチング装置としては、第 1 図に示すマイクロ波プラズマエッチング装置を用いた。第 1 図において、1 はマイクロ波発振器、2 はマイクロ波発振器用電源、3 は導波管、4 は放電管、5 は電磁石、6 は真空室、7 は配管、8 はガス流量調整弁、9 はガス源となるボンベ、10 は試料、11 は試料台、12 は電磁

石 5 とともにミラー磁場を形成するための永久磁石、13 はコントローラをそれぞれ示している。ガス流量はいずれも  $10 \sim 20 \text{ cc/min}$ 、放電圧力は  $1 \times 10^{-2} \sim 3 \times 10^{-2} \text{ Torr}$  とした。  $\text{SF}_6$ 、 $\text{C}_2\text{F}_4$  を 10 秒間隔で交互に処理室に供給し、プラズマ化し、 $\text{SF}_6$  プラズマによる  $\text{Si}$  のエッチングと、 $\text{C}_2\text{F}_4$  プラズマによる  $\text{Si}$  表面への炭素化合物膜の堆積とをくり返した。  $\text{SF}_6$  のサイクルでは、水平部分の堆積膜を短時間で除去するために、5 秒間 RF バイアスを試料に印加した。

第 2 図にサイドエッチ抑制効果を示す。  $\text{SF}_6$  のみでエッチングした場合に比べ、  $\text{SF}_6$ 、 $\text{C}_2\text{F}_4$  を交互に供給するガスチェンピングの場合の方がサイドエッチ量が非常に少ない。  $\text{C}_2\text{F}_4$  プラズマ中では  $\text{Si}$  表面に  $\text{C}$ 、 $\text{CF}_x$  を主成分とする膜が形成されていることを XPS (X 線励起光電子分光) 分析により確認した。この堆積膜がエッチング中に  $\text{Si}$  パターン側壁を保護することにより、サイドエッチ量が、第 2 図に示したように、5 分の 1 以下に減少した。

$\text{C}_2\text{F}_4$  以外に、 $\text{C}_2\text{H}_2\text{F}_2$  (フルオロメタン)、 $\text{C}_2\text{H}_4\text{F}_2$  (ジフルオロメタン)、 $\text{C}_3\text{F}_8$  (ヘキサフルオロエタン)、 $\text{C}_3\text{F}_7$  (パーフルオロプロパン)、 $\text{C}_4\text{F}_{10}$  (パーフルオロブタン)、 $\text{C}_4\text{F}_9$  (パーフルオロブチレン)、 $\text{C}_2\text{H}_6$  (メタン)、 $\text{C}_2\text{H}_4$  (エチレン)、 $\text{C}_2\text{H}_2\text{F}_4$  (クロロトリフルオロメタン)、 $\text{C}_2\text{H}_2\text{F}_6$  (ジクロロジフルオロメタン)、 $\text{C}_2\text{H}_2\text{F}_8$  (トリクロロトリフルオロエタン)、 $\text{C}_2\text{H}_2\text{F}_{10}$  (ジクロロテトラフルオロエタン)、 $\text{C}_2\text{H}_2\text{F}_{12}$  (クロロペンタフルオロエタン) についても炭素化合物系の保護膜の形成が可能であることがわかった。

## 実施例 2

実施例 1 における  $\text{C}_2\text{F}_4$  の代わりに  $\text{O}_2$  (酸素) を用いてガスチェンピング法を行った。この場合には  $\text{Si}$  パターン側壁が  $\text{O}_2$  プラズマ中で酸化するために、 $\text{Si}$  酸化膜が側壁保護膜として働き、サイドエッチ量が  $0.05 \mu\text{m}$  以下に減少した。  $\text{O}_2$  以外に  $\text{H}_2$  (水素) も炭素化合物系の保護膜を形成できることがわかった。

## 実施例 3

実施例 1 における  $\text{C}_2\text{F}_4$  の代わりに  $\text{SiF}_4$  (テトラフルオロシラン) と  $\text{O}_2$  との混合ガスを用いてガスチェンピング法を行った。被処理材料は  $\text{W}$  であった。  $\text{SiF}_4$  と  $\text{O}_2$  との混合ガスプラズマによって  $\text{W}$  表面に酸化シリコンの膜が形成された。酸化シリコン膜は  $\text{W}$  のサイドエッチを低減する保護膜の効果をも有することがわかった。  $\text{SiF}_4$  以外に、 $\text{SiH}_4$  (シラン)、 $\text{Si}_2\text{H}_6$  (ジシラン)、 $\text{SiH}_3\text{Cl}$  (ジクロルシラン)、 $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$  (トリクロルシラン)、 $\text{SiCl}_4$  (テトラクロロシラン) についてもシリコン化合物系の保護膜の形成が可能であることがわかった。

上記実施例 1～3 では保護膜形成用ガスとエッチング用ガスとを交互に供給するガスチェンピング法を用いているが、保護膜形成用ガスとエッチング用ガスの供給時間が一部オーバーラップしても、いいかえると、2 種類のガスが同時に投入される期間が存在しても保護膜形成は可能である。ただし、この場合の膜形成の効率はガスチェン

## 特開昭 63-13334 (4)

ング法の場合よりも低下し、さらにエッチング速度やエッチング選択比等の特性の劣化も著しかった。

実施例 1〜3 で用いたドライエッチング装置はマイクロ波プラズマエッチング装置であるが、RF 放電反応性プラズマエッチング装置でも、ガスチョッピング法によるサイドエッチ抑制効果は同様である。ただし、RF 放電式の装置の場合には、処理ガス圧力が数十〜数百 m Torr と高いので、ガスの置換に時間を要する問題がある。ガス切換えの時点で放電を一時的に停止する方法を用いる必要がある。

実施例 1 において、 $\text{CCl}_4$  早速でも  $\text{Si}$  のエッチングは可能である。この場合、 $\text{CCl}_4$  のプラズマ生成条件によって、 $\text{Si}$  がエッチングされる場合と、 $\text{Si}$  表面に炭素化合物が堆積する場合とがある。例えば、ガス圧力が  $0.5 \times 10^{-4}$  Torr ではエッチングされ、 $5 \times 10^{-4}$  Torr では膜が堆積した。これらの 2 条件を時分割で切換えることにより、エッチングと側壁保護膜形成を交互にくり返した

が両方エッチングを行うことができた。ただし、この場合は、 $\text{Si}$  エッチング速度が、 $\text{SF}_6$  をエッチング用ガスとして用いた場合の約 1/10 に減少し、スループット上に問題があった。また、試料に印加するバイアスを時分割で大小 2 条件に切換える方法によっても、上記ガス圧力の切換えと同様の効果を得ることができた。

さらに、 $\text{BCl}_3$  (三塩化ホウ素) を用いた  $\text{Al}$  (アルミニウム) ドライエッチングにおいて、膜形成用ガスに  $\text{CF}_4$  (四フッ化炭素) を用いると、フッ化アルミニウムがサイドエッチを抑制する保護膜として働くことがわかった。

## 〔発明の効果〕

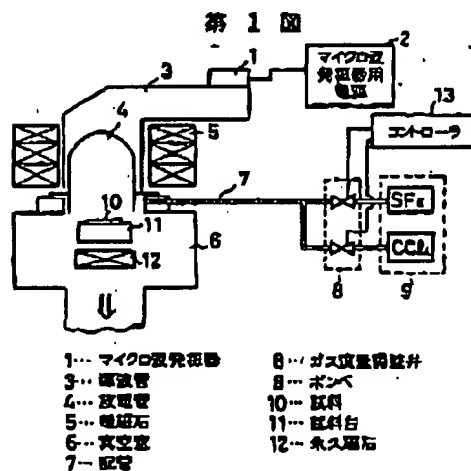
以上説明したように、本発明によれば、ドライエッチングにおける異方性を容易に達成できるようになり、微細加工精度が向上し、LSI (大規模集積回路) や超 LSI 高集積化に寄与することができる。本発明を適用したシリコンおよびタンガステンのエッチングにおいて、サイドエッチ量を  $0.05 \mu\text{m}$  以下に低減できることが確認された。

## 4. 図面の簡単な説明

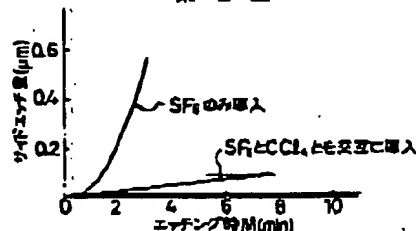
図 1 図は本発明方法の実施に用いるエッチング装置の一例を示す図、図 2 図は本発明の効果とサイドエッチ量で示した図である。

## 〈符号の説明〉

- |            |        |
|------------|--------|
| 1…マイクロ波発振器 | 3…導波管  |
| 4…放電管      | 5…電磁石  |
| 6…真空室      | 7…配管   |
| 8…ガス流量調整弁  | 9…ポンプ  |
| 10…試料      | 11…試料台 |
| 12…永久磁石    |        |



第 2 図



代理人弁護士 中村 純之助

特開昭63-13334(5)

第1頁の続き

⑦発明者 鈴木 敏三 東京都国分寺市東恋ヶ窪1丁目280番地 株式会社日立製作所中央研究所内  
⑧発明者 西 松 茂 東京都国分寺市東恋ヶ窪1丁目280番地 株式会社日立製作所中央研究所内